

English translation of Claim:

- 5        1. A porous carbonaceous body having a good flexibility which comprises a sheet like material substantially consisting of carbon and having a thickness of not more than 1 mm and not less than 0.05 mm, wherein the sheet is not destroyed on winding around a cylindrical body having a diameter of 20 cm or less.
- 10      2. A porous carbonaceous body according to claim 1, wherein the body has a permeability of  $10 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  or more and a volume resistivity of  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$  or less of air having a constant air pressure of 124 Pa.
- 15      3. A method for producing a porous carbonaceous body set forth in claim 1 or 2, wherein the method comprises impregnating a non-woven fabric comprising mainly oxidized fiber of acrylonitrile and the like with a thermosetting resin and after that treating the non-woven fabric in an inert atmosphere at a temperature of  $1300^\circ\text{C}$  or more.
- 20      4. A method for producing a porous carbonaceous body set forth in claim 1 or 2, wherein the method comprises treating a non-woven fabric comprising mainly oxidized fiber of acrylonitrile and the like in an inert atmosphere at a temperature of  $1300^\circ\text{C}$  or more and after that impregnating the non-woven fabric with a thermosetting resin, and further that treating the non-woven fabric in an inert atmosphere at a temperature of  $1300^\circ\text{C}$  or more.
- 25      5. A method for producing a porous carbonaceous body according to claim 3 or 4, wherein the non-woven fabric is treated with a needle punching method or a water entangling method.
6.      6. A method for producing a porous carbonaceous body according to claim 4 or 5, wherein a length of fiber in the non-woven fabric is in the range of 25 to 100 mm.
7.      7. An electrode material for a fuel cell comprises a porous carbonaceous material defined in any one of claims 1 to 3.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-240477

(P2001-240477A)

(43)公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト <sup>*</sup> (参考)
C 04 B 35/83		C 04 B 38/00	3 0 3 A 4 G 0 1 9
38/00	3 0 3		3 0 4 Z 4 G 0 3 2
	3 0 4	H 01 M 4/96	B 5 H 0 1 8
H 01 M 4/96		C 04 B 35/52	E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2000-51490(P2000-51490)	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成12年2月28日(2000.2.28)	(72)発明者	宝迫 芳彦 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
		(72)発明者	大橋 英彦 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
		(72)発明者	三原 和茂 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭素質多孔質体とその製造方法

(57)【要約】

【課題】ガス拡散、透過性、導電性に優れ、さらに柔軟性を有する燃料電池用電極の提供。

【解決手段】実質的に炭素のみからなる厚さ1mm以下0.05mm以上の多孔質シート状物であって、外径20cm以下の円筒状物に巻回しても破壊しない柔軟性に優れた炭素質多孔質体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に炭素のみからなる厚さ1mm以下0.05mm以上の多孔質シート状物であって、外径20cm以下の円筒状物に巻回しても破壊しないことを特徴とする柔軟性に優れた炭素質多孔質体。

【請求項2】 空気圧力が124Paで一定時の空気透過率が $10 \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 以上、シート厚み方向の体積抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の炭素質多孔体。

【請求項3】 アクリロニトリル系耐炎繊維を主要構成成分とする不織布に熱硬化性樹脂を含浸し、不活性雰囲気中 $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理することを特徴とする請求項1又は2記載の特性を有する炭素質多孔質体の製造方法。

【請求項4】 アクリロニトリル系耐炎繊維を主要構成成分とする不織布を不活性雰囲気中 $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理した後、熱硬化性樹脂を含浸し、再度不活性雰囲気中 $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理することを特徴とする請求項1又は2記載の特性を有する炭素質多孔質体の製造方法。

【請求項5】 アクリロニトリル系耐炎繊維を主要構成成分とする不織布をニードルパンチ法及び／又は水流交絡法にて処理したもの用いることを特徴とする請求項3または請求項4記載の炭素質多孔質体の製造方法。

【請求項6】 アクリロニトリル系耐炎化繊維製不織布として、繊維長25～100mmのアクリロニトリル系耐炎化繊維を用いて作成したものを用いることを特徴とする請求項4～5のいずれか1項記載の炭素質多孔質材料の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の炭素質多孔質材料よりなる燃料電池用電極材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電極材料、特に固体高分子型燃料電池ガス拡散層として好適な炭素質多孔質体およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池用の電極には集電機能に加えて電極反応に関与する物質の拡散・透過性が要求される。また、集電体を構成する材料には導電性、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度、電極製造時や電極を組んだときの圧縮に耐える強度等が必要とされる。

【0003】 このような固体高分子型燃料電池用の電極材の製法として特開平9-157052号公報のように、炭素短纖維から構成されるシート状前駆体に熱硬化性樹脂を含浸させ、炭化する方法があげられる。たとえば6mm長程度にカットされた炭素纖維をポリビニアルコールなどの接着剤とともに水中に分散し、スクリーンで引き上げるいわゆる抄紙方法でシート状前駆体を形

成したのち、該前駆体をフェノール樹脂溶液中に浸漬し、乾燥、樹脂硬化後に不活性雰囲気 $2000^\circ\text{C}$ 程度の高温で炭化する方法などが一般的である。

【0004】 しかしながら、このような方法で作製された炭化物は使用する炭素纖維の繊維長が短いためにロール等に巻き取るために必要な柔軟性が悪いという問題点があった。さらに、繊維長が短いことに起因して、シート状炭化物の厚み方向の導電性が上げにくかった。また、導電性を上げるため、シート状物の厚み方向に圧縮プレスすると、空孔率が低下し、ガス透過性が悪くなるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような問題点を克服し、ガス拡散、透過性、導電性に優れ、さらに柔軟性を有する燃料電池用電極を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題に鑑み、本発明者らは鋭意検討した結果、実質的に炭素のみからなる厚さ1mm以下0.05mm以上の多孔質シート状物であって、外径20cm以下の円筒状物に巻回しても破壊しないことを特徴とする炭素質多孔質体を開発するに至った。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 以下に本発明をさらに詳しく説明する。

【0008】 本発明の炭素質多孔体を固体高分子型燃料電池電極として用いる場合はガスの透過性が要求されるので体積空孔率が50%以上であることが好ましい。該炭素質多孔体の製造方法の一例としてはポリアクリロニトリル系耐炎繊維を主要構成成分とする不織布に熱硬化性樹脂を含浸し、不活性雰囲気中 $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理することが挙げられる。また、ポリアクリロニトリル系耐炎繊維を主要構成成分とする不織布を不活性雰囲気中 $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理した後、熱硬化性樹脂を含浸し、再度不活性雰囲気中 $1300^\circ\text{C}$ 以上の温度で処理することによっても作り得る。

【0009】 ポリアクリロニトリル系耐炎繊維を主要構成成分とする不織布の作成に際し、ニードルパンチ法及び／又は水流交絡法を用いることにより、不織布の厚み方向への配向を高め得るのが好ましい。尚、水流交絡法はニードルパンチ法に比べて纖維へダメージを与えることが少なく、且つ薄物の不織布の作製が可能であり好ましい。

【0010】 (ポリアクリロニトリル系耐炎繊維について) 本発明に用いられるポリアクリロニトリル系耐炎繊維は単糸繊度0.5～3.3d texのポリアクリロニトリル系繊維を公知の方法で耐炎化処理したものが好ましい。また、本発明を実施するに際して用いるポリアクリロニトリル系耐炎繊維不織布の原料としては、上記ボ

リアクリロニトリル系耐炎繊維を巻き締め処理し、25~100mm程度にカットしたものを用いるのが好ましい。かくの如き巻き締め耐炎化繊維を用いて作成した不織布はニードルパンチ処理、水流交絡処理により繊維間交絡を十分に高めることができる。

【0011】(炭素化方法) 耐炎繊維不織布または、樹脂含浸後の耐炎繊維不織布および上記炭素繊維不織布は不活性雰囲気中、高温で処理することで炭素化ができる。その方法は特に限定されないが、例えば以下の方法を用いるのが好ましい。窒素雰囲気中、低温部300°Cから高温部800°Cまで実質的に直線的な温度勾配を設定した炉に低温部側から一定速度で連続的に前駆体を投入し、高温部側から5分後に取り出し予備炭素繊維不織布を得、引き焼き該予備炭素繊維不織布をバッチ式の加熱炉に投入し、窒素雰囲気に置換した後、室温より10°C/minの速度で1300°C以上まで昇温し、且つ所定温度で1時間程度温度を維持した後、10°C/minにて室温まで降温し、炭素化不織布を得る。尚、アクリロニトリル系繊維プレカーサーを不織布作成に使用した場合は、炭素化処理前に耐炎化処理が必要である。予備炭素繊維不織布を炭素化する炉の形式としてはバッチ炉に特に限定されることではなく、連続的に予備炭素繊維不織布を投入し、一定時間の処理を施した後炭素繊維不織布を連続的に取り出す、いわゆる連続炉を使用することも可能である。また、予備炭素化炉と炭素化炉は独立に設置することに限定しているわけではなく、所望の昇温速度を確保できるのであれば、予備炭素化炉と炭素化炉が一体となっていてもかまわない。また、一旦予備炭素化温度領域の処理を行った後、同一の炉を用いて温度を炭素化温度領域に設定し直して炭素化処理を行ってもかまわない。

【0012】(熱硬化性樹脂および含浸方法について) 热硬化性樹脂は焼成することにより炭化され、それ自身が導電体としての役割を果たすため、炭化収率の高い樹脂を用いることが好ましい。炭化される化合物としてはポリアクリロニトリル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、フェノール系樹脂、フラン系樹脂、セルロース系高分子化合物等が挙げられる。本発明に用いる熱硬化性樹脂は常温において粘着性、或いは流动性を示す物で、フェノール系樹脂、フラン系樹脂等が好ましく用いられる。フェノール系樹脂としては、アルカリ触媒存在下にフェノール類とアルデヒド類の反応によって得られるレゾールタイプフェノール樹脂を用いることができる。また、レゾールタイプの流动性フェノール樹脂に、公知の方法によって酸性触媒下にフェノール類とアルデヒド類の反応によって生成する固体の、熱融着性を示すノボラックタイプのフェノール樹脂を溶解混入させることもできるが、この場合は硬化剤、例えばヘキサメチレンジアミンを含有した、自己架橋タイプのものを用いることが好ましい。フェノール類としては、例えば、フェノーラル、レゾルシン、クレゾール、キシロール等が用いられる。アルデヒド類としては、例えばホルマリン、バラホルムアルデヒド、フルフラール等が用いられる。また、これらを混合物として用いることもできる。これらはフェノール樹脂として市販品を利用することも可能である。

【0013】本発明に用いる樹脂含浸方法としては特に限定されないが、一般的な方法としてはディップ法、ニップ法があり、樹脂を溶剤等に溶かし粘度調整を行い。

10 次いで耐炎繊維不織布あるいは炭素繊維不織布を樹脂溶液中に潜らせ、次いで余分な樹脂を、絞り装置等で絞る方法である。

【0014】また、ラミネーター等を用い直接樹脂を耐炎繊維不織布又は炭素繊維不織布に塗る方法。あるいは樹脂を一旦フィルム化し、その後耐炎繊維不織布又は炭素繊維不織布に転写する方法。更に樹脂粘度が比較的低い場合はスプレー法も用いることができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0016】(外径20cm以下の円筒状物への巻回について)サンプルを外径20cmおよび内径15cmの紙管に密着するよう一周以上巻き付け、切断などの破壊が起らぬかどうか観察した。

【0017】(空気透過率の測定について)通気性スター FX3300(テクステスト社製スイス)を用い、1サンプルについて3回測定し、その平均値を通気度として採用した。測定面積は38cm<sup>2</sup>、空気圧力124Pa一定、単位はcm<sup>3</sup>/(cm<sup>2</sup>·s)で算出した。

【0018】(体積抵抗率の測定について)

- 1) 多孔質電極基材を約30mm×30mmの矩形に切り出す。
- 2) 縦(l)、横(w)の寸法および厚み(t)を定圧ノギスを用いて0.01mm単位で測定する。
- 3) 切り出した多孔質電極基材を10枚積層し、50mm直径、10mm厚の銅板で挟み、圧縮して抵抗計を用いて電極間の抵抗(RΩ)を測定し、下式によって体積抵抗率が最小値になる厚さまで圧縮し求めた。

40 【0019】

【数1】

$$\text{J体積抵抗率}(\Omega \cdot \text{cm}) = R \times l \times w / t \times 10$$

【0020】[参考例]

(耐炎繊維、炭素繊維不織布の製造)アクリロニトリルを96mol%、メタクリル酸2mol%、アクリル酸メチル2mol%なるアクリロニトリル系重合体で単糸織度2.2dtexのプレカーサーを空気雰囲気中、温

50

度230°C～280°Cで熱処理し密度1.40g/cm<sup>3</sup>の耐炎繊維を得た、該繊維を公知の方法で捲縮処理し、カット長76mmのステーブルファイバーとし、次いで公知の方法でウェップを作り、予備ニードルパンチ処理を行った後、水流交絡処理を行い不織布を得た。次いで不織布をバッチ式の加熱炉に投入し、窒素ガス雰囲気中に置換した後、1300°Cまで昇温し、且つ同温度で1時間程度温度を維持した後、室温まで降温し、炭素繊維不織布を得た。

【0021】〔実施例1〕フェノール樹脂（フェノライト5900、大日本インキ化学社製）を脱溶媒後、コーターで離けい紙に塗工し、フェノール樹脂フィルムを得た。次いで参考例で得た目付120g/m<sup>2</sup>の炭素繊維不織布に目付90g/m<sup>2</sup>のレジンフィルムを乗せ、フェノール樹脂を転写した後、レジン転写面を下にしてフッ素加工した鉄板に挟み、温度160°C、圧力18MPaの条件下に10分間置き、炭素繊維不織布下面のフェノール樹脂の硬化及び炭素繊維不織布内の空気を除去した。次いで、炭素繊維不織布上面に目付90g/m<sup>2</sup>のレジンフィルムを乗せ、フェノール樹脂を転写した後、レジン転写面を上にしてフッ素加工した鉄板に挟み、温度90°C、圧力5MPaの条件下に2分間程度置き、次いで圧力を18MPaまで上げた後、温度を170°Cまで昇温し、15分間置き、フェノール樹脂の硬化を行った。続いて、上記中間基材を、窒素ガス雰囲気中にて2000°Cで1時間加熱し、炭素化することで電極基材を得た。得られた電極基材の厚み（mm）、空気透過率（cm<sup>3</sup>/（cm<sup>2</sup>・s））、体積抵抗率（Ω・cm）、巻回試験の結果を表1に示した。

【0022】〔実施例2〕参考例で得た目付60g/m<sup>2</sup>の炭素繊維不織布を使用した以外実施例1と同様にして電極基材を得た。得られた電極基材の厚み（mm）、空気透過率（cm<sup>3</sup>/（cm<sup>2</sup>・s））、体積抵抗率（Ω・cm）、巻回試験の結果を表1に示した。

【0023】〔実施例3〕参考例で得た目付120g/m<sup>2</sup>の炭素繊維不織布をフェノール樹脂（フェノライト5900、大日本インキ化学社製）の15質量%エタノール溶液に浸漬し、引き上げて炭素繊維100重量部に\*

\*対し、75重量部付着させ、60°Cで2時間、減圧乾燥した後、フッ素加工した鉄板に挟んで、170°C、圧力18MPaの条件下に15分間置き、フェノール樹脂を硬化させた。続いて、上記中間基材を、窒素ガス雰囲気中にて2000°Cで1時間加熱し、炭素化することで電極基材を得た。得られた電極基材の厚み（mm）、空気透過率（cm<sup>3</sup>/（cm<sup>2</sup>・s））、体積抵抗率（Ω・cm）、巻回試験の結果を表1に示した。

【0024】〔実施例4〕参考例で得た目付60g/m<sup>2</sup>の炭素繊維不織布を使用した以外実施例3と同様にして電極基材を得た。得られた電極基材の厚み（mm）、空気透過率（cm<sup>3</sup>/（cm<sup>2</sup>・s））、体積抵抗率（Ω・cm）、巻回試験の結果を表1に示した。

【0025】〔比較例1〕単糸繊度が1.1dtexのポリアクリロニトリル系炭素繊維の繊維束を切断し、平均繊維長が6mmの短繊維を得た。次にこの繊維束を水中で解織し、十分に分散したところにバインダーであるポリビニルアルコールを均一に分散させ、抄紙し、目付60g/m<sup>2</sup>の炭素繊維ペーパーを製造した。炭素繊維ペーパーをフェノール樹脂（フェノライト5900、大日本インキ化学社製）の15質量%エタノール溶液に浸漬し、引き上げて炭素繊維100重量部に対し、75重量部付着させ、60°Cで2時間、減圧乾燥した後、フッ素加工した鉄板に挟んで、170°C、圧力18MPaの条件下に15分間置き、フェノール樹脂を硬化させた。

続いて、上記中間基材を、窒素ガス雰囲気中にて2000°Cで1時間加熱し、炭素化することで電極基材を得た。得られた電極基材の厚み（mm）、空気透過率（cm<sup>3</sup>/（cm<sup>2</sup>・s））、体積抵抗率（Ω・cm）、巻回試験の結果を表1に示した。

【0026】〔比較例2〕フェノール樹脂を含浸させた炭素繊維ペーパーの硬化条件が圧力21MPa、170°Cで15分であること以外、比較例1と同様にして電極基材を得た。得られた電極基材の厚み（mm）、空気透過率（cm<sup>3</sup>/（cm<sup>2</sup>・s））、体積抵抗率（Ω・cm）、巻回試験の結果を表1に示した。

#### 【0027】

【表1】

	厚み (mm)	空気透過率 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・s)	体積抵抗率 (Ω・cm)	巻回試験
実施例1	0.32	10.6	0.078	破壊なし
実施例2	0.22	15.3	0.100	破壊なし
実施例3	0.30	10.1	0.081	破壊なし
実施例4	0.20	14.5	0.099	破壊なし
比較例1	0.16	18.0	0.120	破壊
比較例2	0.13	9.3	0.108	破壊

#### 【0028】

【発明の効果】本発明により厚さ方向の導電性に優れ、且つ柔軟で曲げにも強い固体高分子型燃料電池電極基板

に好適なシート状多孔質炭素材を提供できるようになった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G019 EA07 GA04  
4G032 AA01 AA13 AA14 AA58 BA05  
GA09 GA12  
5H018 AA06 AS01 BB01 BB05 DD06  
EE05 HH03 HH04 HH06 HH08  
HH09